ÜBER DIE ABSORPTION VON ULTRAROTEN UND ULTRAVIOLETTEN STRAHLEN IN DOPPELTBRECHENDEN KRYSTALLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 11. MÄRZ 1897

VON

JOHANN KOENIGSBERGER

AUS HEIDELBERG (BADEN).

OPPONENTEN:

HERR STUD. PHIL. A. DENIZOT
„ „ „ A. SCHULZE
„ DR. PHIL. E. ASCHKINASS.

DRUCK VON B. G. TEUBNER IN LEIPZIG.

1897.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0230

§ 1.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um die von Herrn Merritt angestellten Untersuchungen über Absorption und Pleochroismus von Krystallen im ultraroten Spektrum[1]) durch Beobachtungen an weiterem Material zu vervollständigen. Da dieser Gegenstand sich eng anschliesst an die Forschungen über Absorption und Pleochroismus im sichtbaren Teile des Spektrums und nur eine Ausdehnung jener ist, so soll eine kurze Übersicht der grundlegenden Arbeiten über Absorption in doppeltbrechenden Krystallen gegeben werden.

Die ersten Beobachtungen über Dichroismus wurden 1778 von Wallerius gemacht. Seebeck und fast gleichzeitig Biot entdeckten 1813 die polarisierende Eigenschaft des Turmalins, und seitdem wurden parallel der Axe geschnittene Platten dieses Krystalles als Polarisationsmittel angewandt. 1809 war schon von Cordier die verschiedene Absorption des Lichtes für zwei Richtungen im Cordierit festgestellt worden, der Trichroismus dieses Minerals wurde später von Herschel erkannt.

Zugleich erschien eine Arbeit von Soret (Recherches sur la position des axes de double refraction etc. Genf 1821) über Pleochroismus bei einer grossen Zahl von Mineralien. Dann folgten weitere zahlreiche Beobachtungen von Brewster[2]), von Beer[3]) und andern. Auf Grund der der dabei gefundenen Thatsachen glaubte Babinet die nach

---

1) Merritt, Wied. Ann. **55.** 49. 1895.
2) Brewster, Gilberts Ann. **5.** 4. 1820.
3) Beer, Pogg. Ann. **82.** 429. 1843.

ihm benannte Regel aufstellen zu dürfen, wonach bei Doppelbrechung die langsamer sich fortpflanzende, also stärker gebrochene Welle stärker absorbiert wird. Bedeutend erleichtert wurden diese Untersuchungen durch Haidingers Konstruktion einer dichroskopischen Lupe; in dieser befindet sich ein dünnes längliches Spaltungsstück von reinem Calcit, das an beiden Enden mit Glasprismen von 18^0 versehen ist. Eine Lichtöffnung an der einen Seite erscheint an der andern Seite doppelt; die Strahlen beider Bilder sind senkrecht zu einander polarisiert. Mit diesem Instrument hat Haidinger[1]) eine grosse Anzahl von pleochroitischen Krystallen untersucht.

1854 gelang es Senarmont, Krystalle von Strontiumnitrat durch beigemengtes Pigment von Campecheholz künstlich pleochroitisch zu machen.

§ 2.

Nachdem Anfang und Mitte dieses Jahrhunderts für das optische, elastische und thermische Verhalten der Krystalle der Zusammenhang zwischen Krystallstruktur und physikalischen Eigenschaften erkannt worden war, wurden auch für die Absorption auf Grund der Symmetrieeigenschaften der Krystalle bestimmte Gesetze gefolgert, und man fand, dass ähnlich wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes auch die Grössen der Absorption für die verschiedenen Richtungen im Krystall durch ein Ellipsoid dargestellt werden können. Um ein solches zu erhalten, trägt man also die Grösse der Absorption des Lichtes für eine bestimmte Schwingungsrichtung als Vektor auf, dessen Lage eben jene Richtung angibt. Die Maxima und Minima der Absorption sind dann die Axen des Ellipsoids, und es werden deren Richtungen Hauptabsorptionsrichtungen genannt.

Für Krystalle des regulären, quadratischen, hexagonalen und rhombischen Systemes fallen die Hauptabsorptionsrichtungen mit den Richtungen der Hauptfortpflanzungsgeschwin-

1) Haidinger, Pogg. Ann. **65.** 1. 1830.

digkeiten des Lichtes zusammen. Bei Krystallen des monoklinen und triklinen Systemes können sie von diesen Richtungen abweichen. Bis jetzt sind nur monokline Krystalle und zwar am genauesten Epidot von mehreren Beobachtern[1]) daraufhin untersucht worden. Es ist festgestellt, dass zwischen den Hauptabsorptionsrichtungen und den Richtungen der Hauptfortpflanzungsgeschwindigkeiten in der Symmetrieebene eine merkliche Abweichung statthaben kann, und dass die Hauptabsorptionsrichtungen nicht senkrecht aufeinander stehen. Die Richtungen beider Grössen $\perp$ zur Symmetrieebene fallen natürlich zusammen.

Im Anschluss an diese Beobachtungen lag auch die Frage nahe, inwieweit die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge für verschiedene Richtungen eine verschiedene ist. Solange man nur den Unterschied der Farben der Krystalle für die einzelnen Schwingungsrichtungen, also breite Absorptionsmaxima an einzelnen Stellen des Spektrums beobachtete, traten blos die Differenzen im Durchlässigkeitsverhalten hervor, es erschien aber wahrscheinlich, dass auch Übereinstimmungen vorhanden waren. Die Verbesserungen der Hülfsmittel für spektrale Untersuchungen durch Bunsen und Kirchhoff erlaubten diese Frage genauer zu untersuchen. Gladstone hatte 1858 in den Absorptionsspektren der seltenen Erden (Didym, Erbium etc.) scharfe Absorptionsstreifen entdeckt; Bunsen[2]) bestimmte deren genaue Lage im Spektrum mit Hülfe seines Spektralapparates und untersuchte Krystalle des Didymsulfates auf ihren Pleochroismus. Er fand, dass die Absorptionsstreifen für verschiedene Schwingungsrichtungen etwas verschoben, aber nur wenig verändert sind.

Diese Untersuchungen wurden später von Becquerel[3]) aufgenommen: derselbe fand ein ähnliches Verhalten bei dem didymhaltigen Scheelit, Parisit und andern Mineralien. Die

1) Klein, N. Jahrb. f. Min. **1.** 1. 1874. — Laspeyres, Zt. f. Kryst. **4.** 440. 1880. — Ramsay, Zt. f. Kryst. **13.** 97. 1888. — Camichel, Ann. chim. phys. (7) **4.** 443. 1895.

2) Bunsen, Pogg. Ann. **128.** 100. 1866.

3) Becquerel, Ann. chim. phys. (6) **14.** 720. 1888.

Absorption des Pennin zeigte sich als eine weitere Ausnahme von der Babinetschen Regel, die schon andere Forscher für nicht allgemein giltig erachtet hatten.

§ 3.

Auf dieselben Eigenschaften des Kalkspaths, die in Haidingers Lupe benutzt sind, gründeten sich die ersten vergleichenden quantitativen Absorptionsmessungen von Beer[1]). Dessen Verfahren wurde von Hagen[2]) verbessert und bei der Untersuchung mehrerer Krystalle angewandt.

Für astronomische Zwecke war 1875 von Zöllner eine empfindliche photometrische Methode ausgebildet worden, die sich auf die Anwendung von Licht, das durch Reflexion polarisiert ist, stützt. Dasselbe Prinzip, aber in einer durch Benutzung von Kalkspathprismen verbesserten Weise hat Glan bei der Konstruktion seines Photometers verwertet.

Vierordt hatte schon früher photometrische Messungen mit einem Spektralapparate vorgenommen, in dem die zur Vergleichung nötige Lichtschwächung durch Verengerung der einen Hälfte des Spektrometerspaltes erzielt wurde.

Ähnliche Einrichtungen wurden bei den oben erwähnten Untersuchungen über die Hauptabsorptionsrichtungen im Epidot angewandt.

Weitere quantitative Messungen über Absorption von Lichtstrahlen in doppeltbrechenden Krystallen hat Pulfrich[3]) ausgeführt und zwar an verschiedenen Turmalinarten, Sphen, Epidot.

Die derart photometrisch ermittelte Durchlässigkeit, d. i. das Verhältnis der durchgelassenen zur gesamten Strahlung, trägt man als Ordinate einer Kurve und die Wellenlänge als Abscisse auf und erhält so eine Kurve, durch welche die Absorption charakterisiert ist.

---

1) Beer, Pogg. Ann. **84.** 37. 1852.
2) Hagen, Pogg. Ann. **106.** 34. 1859.
3) Pulfrich, Zt. f. Kryst. **6.** 142.

Diese und andere Untersuchungen zeigten aber, dass das sichtbare Gebiet zu klein ist, als dass grössere Änderungen der Ordinate, d. i. der Durchlässigkeit in schwach absorbierenden Krystallen darin vorkämen. Es war deshalb notwendig, die Beobachtungen auf grössere Spektralgebiete auszudehnen, wozu die bolometrische Methode ein Mittel bot. Optisch anisotrope Krystalle wurden nach dieser Methode zuerst von Herrn Merritt untersucht; die angewandten Energiequellen bringen es mit sich, dass nach grösseren Wellenlängen hin, also im Ultrarot, beobachtet wird.

Untersuchungen über die Wärmedurchlässigkeit von Krystallen sind schon von Melloni, später auch von Knoblauch, Tyndall, Magnus u. a. angestellt worden; sie haben aber, wenn man von den folgenreichen Ergebnissen in anderer Richtung absieht, nichts neues über die Absorption in Krystallen gelehrt.

Dagegen weisen die 1870 von Schultz-Sellak[1]) auf dieselbe Art unternommenen Versuche über die Absorption von Chlorsilber, Bromsilber und andern Verbindungen auf eine bestimmte Art der Abhängigkeit der Absorption von der chemischen Konstitution hin, die sich auch in der vorliegenden Untersuchung gezeigt hat.

Der durch Beimengungen erzeugte Pleochroismus ist nur im sichtbaren Gebiete bestimmt worden. Die über dessen Ursache aufgestellten Hypothesen zu prüfen ist dadurch erschwert, dass diese Beimengungen zum Teil ihrer chemischen Beschaffenheit nach unbekannt sind.

§ 4.

Die zur Bestimmung der Durchlässigkeit angewandte Versuchsanordnung war im wesentlichen die von Herrn Merritt[2]) angegebene. Als Energiequelle diente ein Zirkonbrenner. Die Zerlegung des Lichtes erfolgte durch ein Fluoritprisma, das nicht ganz frei von Trübungen war.

---

1) Schultz-Sellak, Pogg. Ann. **139.** 182. 1870.
2) Merritt, Wied. Ann. **55.** 49. 1895.

Aus diesem Grunde wurden die von der Diffusion der Strahlung bei einfacher Zerlegung herrührenden Fehler untersucht. Bei scharfen Absorptionsstreifen [z. B. der durch den Beryll für den ordentlichen Strahl bei 0,9 μ und durch Sylvin bei 3,1 μ verursachte Absorption] war mit einfacher Zerlegung ein Unterschied gegen doppelte Spektralzerlegung zu konstatieren, der die Durchlässigkeit scheinbar um 15 Proc. erhöhte.

Von 4,5 μ ungefähr macht sich diese Fehlerquelle wegen der grösseren Entfernung vom Gebiete der Maximalenergie des Zirkonbrenners, das ungefähr bei 1 μ liegt, nicht mehr so stark geltend; denn beim Durchgang eines Strahlenkegels durch ein sog. trübes Medium werden die Strahlen nicht gleichmässig nach allen Richtungen zerstreut, es bleibt vielmehr die Hauptintensität in einem Lichtkegel von erweiterter Öffnung; die Vergrösserung des Öffnungswinkels oder die Verteilung der Intensität auf die einzelnen Strahlen nach jeder Richtung des Raumes hängt vom Grade der Trübung des Mediums ab, wie man leicht experimentell feststellen kann.

Die vom Fluorit verursachte Diffusion war nur gering, und deshalb war bei 7 μ der Unterschied in den Messungen bei einfacher und doppelter Zerlegung fast gänzlich verschwunden. Aus diesem Grunde wurde auch schon von 4,5 μ an, um die Energieverluste bei der Reflexion am Prisma und an den Linsen zu vermeiden, mit einfacher Zerlegung beobachtet.

Im Allgemeinen reichen aber die Beobachtungen mit polarisiertem Licht nur bis ungefähr 5 μ, da von da an die Energie des Zirkonbrenners für genaue Messungen, wenn man nicht die Anzahl der Beobachtungen sehr vermehrt, zu schwach wird.

§ 5.

Die Krystallplatten, deren Durchlässigkeit festgestellt werden sollte, konnten vor den Spalt des Spektralapparats in stets gleicher Stellung geschoben und davon entfernt werden.

Die Ermittelung der Grösse der Durchlässigkeit geschah

dann in bekannter Weise[1]). Die Genauigkeit in deren Messung kann erst im Anschluss an die zwei folgenden Paragraphen besprochen werden.

Der Pleochroismus, der Unterschied der Durchlässigkeit für verschiedene Richtungen, wurde in einer von Hern. Merritts Methode abweichenden Anordnung bestimmt. Die Platte wurde auf einer Scheibe befestigt, die um 90^0 gedreht werden konnte, und so wurden bei einmaliger Einstellung einer bestimmten Wellenlänge die beiden Werte für zwei Hauptabsorptionsrichtungen ermittelt.

§ 6.

Zur Bestimmung der Wellenlänge wurden aus den von Hrn. Rubens[2]) bestimmten Werten der Brechungsindices des Fluorits durch Interpolation die Brechungsindices für 0,60, 0,70 μ u. s. w. bis 7,00 μ in Intervallen von je $^1/_{10}$ μ berechnet, daraus die Ablenkungen für eine bestimmte Wellenlänge bei fester Lage des Collimatorrohres, und auf diese wurde dann das Bolometerrohr eingestellt. Am Spektrometer konnten noch $^1/_2{}'$ abgelesen werden, demnach wird der bei der Angabe der Wellenlängen gemachte Fehler in den Gebieten grösserer Dispersion $\pm$ $^1/_{30}$ μ betragen.

Wenn man die Grösse des Pleochroismus durch Vergleichung zweier nacheinander bestimmten Absorptionskurven finden wollte, so müsste dieser Fehler in Betracht gezogen werden; in der im vorigen Paragraphen beschriebenen Anordnung ist dies vermieden worden.

§ 7.

Um die Wärmewirkung zu messen, wurde anfangs ein Bolometer aus Eisendraht benutzt; da es jedoch starke Nullpunktschwankungen zeigte, und eine für genaue Messungen zu grosse scheinbare Breite von 6′ hatte, so wurden andere

1) Vgl. Merritt, loc. cit.
2) Rubens, Wied. Ann. **51.** 381. 1894.

nach der Vorschrift von Hrn. Lummer und Hrn. Kurlbaum[1] angefertigt und mit Platinschwarz elektrolytisch überzogen; das empfindlichste Bolometer wurde dann zur Untersuchung benutzt. Es hatte eine Dicke von $^{5}/_{10000}$ mm und war 1,3′ breit. Seine scheinbare Breite im Spektrum ist auf Kurve I eingezeichnet. Als Galvanometer wurde das von Hrn. du Bois und Hrn. Rubens[2] angegebene mit Anwendung eines leichten Magnetsystemes benutzt. Um Erschütterungen unschädlich zu machen, wurde es nach der Methode von Julius aufgehängt, und um die vorhandenen starken magnetischen Störungen zu verringern in einen mit Eisendrehspänen gefüllten ringförmigen Schutzkasten gestellt. Die magnetischen Störungen sind auch die hauptsächlichste Ursache für die Abweichungen der Werte aufeinanderfolgender Beobachtungen; aus jenen Abweichungen setzt sich in bekannter Weise der mittlere Fehler zusammen.

§ 8.

Der mittlere Fehler des aus je drei Beobachtungsreihen bestimmten Resultates beträgt 1,3 Proc., wenn man die Intensität der Strahlung an dieser Stelle = 100 Proc. setzt. Die grösste Differenz zweier Beobachtungsreihen von einander für eine Stelle im Spektrum betrug 3,0 Proc. Es sei noch erwähnt, dass der mittlere Fehler bei den kleineren Krystallplatten etwas grösser ist als oben angegeben wurde; denn es konnte bei solchen nur ein Teil der sonst angewandten Energie des Zirkonbrenners benutzt werden, wodurch die Genauigkeit der Messungen verringert wurde. Die kleinen Dimensionen der Platten aber waren teils durch die Grösse der vorhandenen Krystalle gegeben, teils notwendig, damit die chemische Konstitution (Biotitglimmer), die Quantität der Beimengung (Amethyst) und die krystallographischen Richtungen (Aragonit) in der untersuchten Platte konstant waren.

---

1) Lummer u. Kurlbaum, Sitzb. k. Ak. Berlin. **11.** 229. 1894.

2) Du Bois u. Rubens, Wied. Ann. **48.** 236. 1893.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Versuche soll ausserdem ein Beispiel gegeben werden, wie aus zwei Beobachtungsreihen der Wert der Durchlässigkeit für eine bestimmte Wellenlänge ermittelt wurde.

§ 9.

Aragonit: Durchlässigkeit || a und b bei 1,9 μ.

Die Winkelentfernung, von der Minimalablenkung der D-Linie aus gerechnet, beträgt für die Wellenlänge 1,90 μ unter den im § 6 angegebenen Bedingungen 44′0″. Wenn die D-Linie und der Bolometerstreifen durch das Okular gesehen koincidierten, so war das Bolometerrohr auf $82^0\,55'0''$ eingestellt; also musste es für 1,90 μ auf $83^0\,39'0''$ gerichtet werden.

In der folgenden Tabelle stehen Reihen von je drei Zahlen; die erste Zahl wurde an der Skala abgelesen, wenn ein Schirm die Strahlung des Zirkonbrenners vom Bolometer abhielt; die zweite war der Galvanometerausschlag, wenn der Schirm durch Heben entfernt wurde; die dritte der Ausschlag nach der andern Richtung, wenn der Schirm nach Herstellung des maximalen Ausschlages wieder herabgelassen war. Das Mittel aus diesen so beobachteten Ausschlägen gibt, wie Hr. Merritt[1]) gezeigt hat, ein Mass für die auf das Bolometer fallende Energie.

Die Spalte links enthält die Messungen ohne Einschaltung der Krystallplatte, die Spalte rechts bei Einschaltung derselben.

1) Merritt, Amer. Journ. of Science. **41.** 417. 1891.

Erste Beobachtungsreihe.

Strahlungsmessungen

	ohne eingeschalteter Krystallplatte		mit eingeschalteter Krystallplatte	
		Summe der Ausschläge		Summe der Ausschläge
1,9 μ	520		515	
	640	295	620	260
	465		465	
‖ a	505		505	
	625	300	610	260
	445		455	
	500		495	
	625	315	605	265
	435		440	
	Mittel:	303	Mittel:	262

26200 : 303 = **86,4** Proc.

‖ b	505		495	
	625	295	600	255
	450		450	
	500		500	
	610	280	605	270
	440		440	
	490		485	
	615	305	590	255
	435		440	
	Mittel:	293	Mittel:	260

26000 : 293 = **88,7** Proc.

Zweite Beobachtungsreihe.

Strahlungsmessungen

	ohne		mit	
	eingeschalteter Krystallplatte.			
		Summe der Ausschläge		Summe der Ausschläge
1,9 μ	555		540	
	695	345	660	300
|| a	490		480	
	530		535	
	670	360	655	305
	470		470	
	Mittel:	352	Mittel:	303

30300 : 352 = **86,0** Proc.

|| b	530		530	
	675	345	655	310
	520		470	
	520		520	
	665	350	650	320
	460		469	
	Mittel:	347	Mittel:	317

31700 : 347 = **90,8** Proc.

Mittel aus den beiden Beobachtungsreihen:

|| a **86,2** *Proc.*

|| b **89,7** *Proc.*

Zur Erläuterung sei folgendes bemerkt:

in der ersten Reihe links ist

615	Nullpunkt
620	1ter Galvanometerausschlag
465	2ter „ „ „

hieraus erhält man

620
515
+105 als 1te Elongation

515
620
—105 als 2te Elongation

515
465
+ 50 als 3te Elongation

die absolute Summe:

105
105
50
260

das Mittel = 260 : 3 = **87**.

Die so gefundenen Werte sind aber nicht diejenigen, die in allen Fällen zur Konstruktion der Curve verwandt worden sind; es musste vielmehr manchmal etwas berücksichtigt werden, was in dem folgenden Paragraphen besprochen wird.

§ 10.

Bei der einen auf ihre Durchlässigkeit untersuchten Cerussitplatte und der Beryllplatte || der Axe fand infolge von Diffusion der Strahlen oder vielleicht auch durch Reflexion an Hohlräumen im Innern der Krystallplatte ein Energieverlust statt. Er wurde durch Ausblenden eines kleinen, recht

klaren Teiles der Platte genau ermittelt und zeigte sich innerhalb des Spektralbereiches von 0,9—5,5 μ konstant.

Um nicht zu viel Energie zu verlieren und also möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen, wurde sonst mit der ganzen Krystallplatte gearbeitet und dieser Diffusion Rechnung getragen, die nur in dem einen Falle [1]) 10 Proc. der auffallenden Strahlenmenge hinwegnahm, meist aber schwächer war.

§ 11.

Eine Unvollkommenheit der Methode, eine Fehlerquelle, die sich aber nicht wie die vorhergehenden sicher ermitteln lässt, war der Grund, warum darauf verzichtet wurde, aus den so ermittelten Werten die Absorption für eine bestimmte Plattendicke oder den Extinktionskoefficienten zu berechnen. Denn nach den Untersuchungen von Ångström [2]) und Petinelli [3]) hat es sich ergeben, dass häufig die mit der bolometrischen Methode gemessene Durchlässigkeit an dünneren Platten kleiner ist als die aus dickeren Platten nach dem Absorptionsgesetz berechnete. Erklären lässt sich diese Thatsache durch die Annahme von Ångström, dass mitunter die auf den Bolometerstreifen treffende Strahlung von nur wenig verschiedener Wellenlänge doch verschiedene Absorptionskoefficienten besitzt. Die Breite des hier angewandten Bolometerstreifens war eine verhältnismässig geringe [4]), aber mit der Breite der Absorptionsstreifen im krystallisierten Didymsulfat verglichen noch recht gross, und deshalb darf das Absorptionsgesetz auf die Resultate der bolometrischen Methode nicht ohne eingehendere Untersuchung angewandt werden. Dies wurde für drei Fälle geprüft. Die Reflexion wurde dabei aus dem Werte des Brechungsindex für das sichtbare Gebiet berechnet. (Man darf annehmen, dass die Strahlen senkrecht auf die Krystallplatte auffallen.)

1) Bei der Cerussitplatte, wo der Verlust durch Reflexion allein schon 22 Proc. beträgt.
2) Ångström, Phys. Rev. **1.** 1892.
3) Petinelli, Ref. Beibl. d. Ann. **19.** 785.
4) Vgl. § 7.

1) Zwei Amethystplatten aus demselben Material geschnitten, von denen die eine zweimal so dick war als die andere, hatten die gleiche Durchlässigkeit (20 Proc.) im Absorptionsmaximum bei 3,1 μ. Das Spektrum war gerade an dieser Stelle auf seine Reinheit untersucht worden, und die Durchlässigkeit im schmäleren Absorptionsstreifen des Sylvin, der auch bei 3,1 μ liegt, betrug nur 6 Proc. Folglich widerlegt dieser Versuch den von Paschen[1]) geäusserten Einwand, dass nämlich in solchen Fällen, so auch bei der oben erwähnten Untersuchung von Ångström, das Spektrum diffuse Strahlung von ganz verschiedener Wellenlänge enthalte, wodurch die Durchlässigkeit an den Stellen starker Absorption scheinbar erhöht werde.

2) Es wurden zwei Beryllplatten aus demselben Krystall geschnitten untersucht; die Dicke der einen Platte war 6,07 mm, der andern 2,67 mm. Es wurden 15 korrespondierende Werte ermittelt; die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten betrugen 2—10 Proc. und zwar in dem Sinne, dass die dünnere Platte scheinbar eine zu hohe Absorption zeigt.

3) Es wurde die Durchlässigkeit zweier Kalkspathplatten gemessen, von denen die eine 2,99 mm, die andere 0,89 mm dick war.

Hier stimmte das Absorptionsgesetz am besten.

Für die dünnere Platte ergab sich die Durchlässigkeit für Schwingungen $\perp$ zur Axe:

Wellenlänge in μ	beob.	berechn.
2,45	65	65
2,70	70	69
2,60	72	79
2,90	80	84

Auch hier finden die Abweichungen im selben Sinne wie bei 1) und 2) statt.

1) Paschen, Wied. Ann. **53.** 288. 1894.

Die Lage der Absorptionsmaxima schien in den obigen Fällen von der Schichtdicke unabhängig zu sein.

§ 12.

Die Resultate sind durch Kurven veranschaulicht, deren Abscisse die Wellenlänge in $^1/_{1000}$ mm, deren Ordinate die durchgelassene Strahlungsintensität in Procenten der Gesamtstrahlung ausgedrückt darstellt; die aus den Kurven abzulesende Differenz zwischen gesamter und durch die Krystallplatte durchgelassener Strahlung setzt sich aus einem durch die Reflexion verursachten Betrag, der für das sichtbare Gebiet berechnet werden kann[1]), und dem durch die Absorption hinweggenommenen Teil der Strahlung zusammen.

Baryt[2]),

$BaSO_4$, rhombisch, durchsichtig, farblos.

Es wurden drei aus demselben Material geschnittene Platten untersucht. [Die optischen Axen sollen wie allgemein üblich mit den deutschen Buchstaben bezeichnet werden, die krystallographischen Axen mit den lateinischen.]

Platte I: Dicke 2,92 mm, senkrecht zur Elasticitätsaxe c und enthält die Axen a und b.

Platte II: Dicke 2,98 mm, $\perp$ b, enthält a und c.

Platte III: Dicke 2,94 mm, $\perp$ zu a und enthält b und c.

Die Durchlässigkeitskurven für Schwingungen $\parallel$ a wurden aus den Platten I und II ermittelt.

Die Abweichungen waren geringer als 2 Proc., lagen also innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Curve für b wurde aus Platte III, für c aus Platte II ermittelt.

Charakteristisch für den Baryt ist eine sehr schwache Absorptionsbande, die zwischen 3,1 und 3,2 μ liegt, und

---

1) Vgl. Merritt, loc. cit.
2) Vgl. Kurve I.

starke Absorption bei ungefähr 4,7 μ. Der Pleochroismus ist von 3 μ an bemerkbar, bei 4.2 μ beträgt der Unterschied der Durchlässigkeit b und c 30 Proc.; ein Blick auf die Kurven lehrt jedoch, dass dies der Hauptsache nach in einer Verschiebung der Absorptionsmaxima seine Ursache hat.

Coelestin[1]),

$SrSO_4$, rhombisch, durchsichtig, farblos.

Zwei Platten aus demselben Krystall.

Dicke von Platte I: 1,38 mm $\perp$ a, $\parallel$ c und b.
„ „ „ II: 1,39 mm $\perp$ c, $\parallel$ a und b.

Ebenso wie beim Baryt wurde eine Kurve ($\parallel$ b) aus beiden Platten ermittelt, wobei die Abweichungen innert der Fehlergrenzen lagen. Der Verlauf der Durchlässigkeitskurven ist sehr nahe übereinstimmend mit dem des Baryts. Das eine Maximum der Absorption bei 3,0 μ für die c schwingende Strahlung ist um $^2/_{10}$ μ verschoben. Sonst ist die Lage der Absorptionsmaxima des Coelestins fast dieselbe wie die des Baryts. Auch die Grösse des Pleochroismus beider Mineralien ist sehr nahe gleich.

Baryt[2])

aus Cornwall.

Platte von 1.5 mm Dicke $\perp$ b, $\parallel$ a und c. Anscheinend farblos, nur an dem Handstück bei einer Schichtdicke von 3—5 cm liess sich eine diffuse bläuliche Färbung wahrnehmen. Der Verlauf der Kurve ist im Ganzen derselbe wie bei Kurve I (des Baryts, der wohl als rein zu betrachten ist); nur in der Gegend von 3.2 — 3.6 μ wird er anders, und man kann die Änderung sich wohl verursacht denken durch Superposition des Absorptionsspektrums der Beimengung

1) Vgl. Kurve II.
2) Vgl. Kurve III.

über das Spektrum des reinen Baryts, welches in Kurve I dargestellt ist; das Absorptionsmaximum der so nach dem Princip der Superposition erhaltenen Absorptionskurve der Beimengung liegt bei 3,3 μ, ist aber sehr schwach.

Gyps[1])

von Montmartre.

$CaSO_4 + 2H_2O$, monoklin, durchsichtig, schwach gelblich gefärbt.

Plattendicke: 2,57 mm, $\perp$ b, $\parallel$ a und c.

Eine brauchbare Platte, welche auch die Hauptfortpflanzungsrichtung b enthalten hätte, konnte nicht hergestellt werden; es wurden deshalb nur die $\parallel$ a und c schwingenden Strahlen untersucht.

Die Absorptionskurven haben für beide Richtungen nahezu denselben Verlauf, weshalb nur ein geringer Pleochroismus besteht. Die einzelnen Absorptionsmaxima liegen genau an den Stellen, wo die Absorptionsmaxima des Wassers[2]) liegen und entsprechen diesen auch ihrer relativen Grösse nach.

§ 13.

Kalkspath,

aus Island, rein, farblos.

Plattendicke: 0,889 mm, $\parallel$ der Axe.

Es galt hauptsächlich zu untersuchen, ob die bei 3,2 μ von Hrn. Merritt gefundene Absorptionsbande solche Stärke besitzt, dass sie nach der Ketteler-Helmholtzschen Theorie anormale Dispersion verursachen könnte; dies war nicht der Fall, das Minimum der Durchlässigkeit beträgt bei dieser Plattendicke 25 Proc. Die andern an dieser Platte beobachteten Werte sind mit den von Hrn. Merritt für eine dickere Platte gefundenen zusammengestellt worden, um das Absorptionsgesetz zu prüfen[3]).

1) Vgl. Kurve IV.
2) Aschkinass, Wied. Ann. **55.** 401. 1895.
3) Vgl. § 11.

Aragonit[1])

von Horschenz (Böhmen).

$CaCO_3$, rhombisch, farblos, durchsichtig.

1. Platte: 1,93 mm Dicke, $\perp$ a, $\parallel$ b und c
2. Platte: 1,97 mm Dicke, $\perp$ b, $\parallel$ a und c.

Die Absorption wurde für alle drei Richtungen $\parallel$ den Hauptfortpflanzungsgeschwindigkeiten ermittelt. Die Messungen wurden durch die Kleinheit der Platten erschwert; denn grössere Krystalle erwiesen sich bei der optischen Untersuchung als Zwillingsbildungen.

Bei der Vergleichung der Durchlässigkeitskurven des Kalkspaths mit denen des Aragonits findet es sich, dass für Schwingungen parallel der Axe a, welche bei der mimetischen Zwillingsbildung des Aragonits der hexagonalen Axe des Kalkspaths entspricht, auch der Verlauf der Kurve ein ähnlicher ist wie der des ausserordentlichen Strahles im Kalkspath, während die beiden dazu senkrechten Richtungen nicht sehr von einander verschiedene Absorption aufweisen, und ihre Änderung mit der Wellenlänge Übereinstimmung zeigt mit dem Verhalten des ordentlichen Strahles im Kalkspath.

Cerussit[2]).

$PbCO_3$, rhombisch, tafelförmiger Krystall aus Ems (Hessen), farblos, durchsichtig.

Plattendicke: 1,18 mm, $\perp$ b, $\parallel$ a und c.

Die Kleinheit der Platte, weswegen ein Teil des Spaltes am Kollimatorrohr abgeblendet werden musste, ferner matte Politur, Risse und Streifungen[3]) bewirkten, dass nur ein geringer Teil der Energie des Zirkonbrenners zur Geltung kam; es konnten deshalb die Kurven nur bis 3,6 μ verfolgt werden.

---

1) Vgl. Kurve V.
2) Vgl. Kurve VI.
3) Vgl. § 11.

Der Verlauf der beiden Kurven (Schwingungsrichtungen a und || c) ist nicht sehr von einander verschieden.

§ 14.

a) **Quarz**[1]),

rechtsdrehend aus Grauwackenlager der Greina (Ct. Tessin, Schweiz).

Plattendicke: 2,98 mm, || der Axe.

b) **Rauchquarz**[2]),

linksdrehend, Alpligengletscher (Ct. Uri, Schweiz).

Plattendicke: 2,87 mm, || der Axe, braun gefärbt, dichroitisch (im sichtbaren Gebiet) nur in bezug auf Intensität der Absorption, die Farbe ist für beide Schwingungsrichtungen die gleiche; ferner eine Platte ⊥ zur Axe geschnitten, 3,01 mm dick.

c) **Amethyst**[3]).

Brasilien, violett gefärbt, sehr schwach dichroitisch.

Plattendicke: 2,95 mm.

Zur Vergleichung mit den gefundenen Kurven wurde die von Hrn. Merritt für Quarz bestimmte Durchlässigkeitskurve herangezogen. Für den reinen Quarz ist die Durchlässigkeit von der Grenze des sichtbaren Gebietes bis 2,7 μ eine fast vollkommene. In der Gegend von 2,7—3,3 μ hat die Durchlässigkeitskurve mehrere sehr schwache Maxima und Minima und zwar bei verschiedenen Quarzen verschiedene, am stärksten sind die Abweichungen bei dem von Hrn. Merritt untersuchten, bei dem Rauchquarz sind sie nur gering. Da aber der Amethyst an dieser Stelle eine starke Absorption zeigt, die bei 3,1 μ ihr Maximum hat, wo die Durchlässigkeit auf 20 Proc. sinkt, so ist wohl anzunehmen, dass das verschiedene Verhalten des krystallisierten Siliciumdioxydes an dieser Stelle durch Spuren derselben Beimengung bedingt ist, die dem Amethyst

1) Vgl. Kurve VIIa.
2) Vgl. Kurve VIIb.
3) Vgl. Kurve VIIc.

seine Farbe gibt. Die Lage dieses Maximums erlaubt die Ansicht, dass die Ursache der Färbung ein Kohlenwasserstoff ist; denn nach den Untersuchungen von Julius[1]) über die Absorption des Hexans und von Ångström[2]) über die Absorption des Methans haben diese ihr erstes starkes Absorptionsmaximum bei 3,1 μ.

Von 3,3 μ nimmt bei Quarz und Rauchquarz die Durchlässigkeit gleichmässig ab.

Der Rauchquarz unterscheidet sich von dem hellen Quarz nur durch Absorption in der Nähe des sichtbaren Gebietes. Die Absorption des ordentlichen in zwei cirkularpolarisierte Teile zerlegten Strahles in der Platte $\perp$ zur Axe war nicht verschieden von der Absorption des geradlinig polarisierten Strahles in der Platte $\parallel$ der Axe. Nach den Untersuchungen von Dove[3]) und Cotton[4]) wäre dies möglich gewesen.

Der Pleochroismus ist im reinen Quarz sehr schwach, dagegen beim Amethyst und Rauchquarz auch im Ultrarot deutlich zu erkennen.

Das verschiedenartige Verhalten der im sichtbaren Gebiete farblosen Quarze bei 3,1 μ hat jedoch, wie leicht zu berechnen, nur eine sehr geringe Änderung der Gesamtdurchlässigkeit der Platte für die Strahlung des Zirkonbrenners zur Folge, nämlich um weniger als 0,4 Proc.

Also kann der Unterschied bei der Untersuchung der Gesamtdurchlässigkeit wohl entgehen.

Es wurde ferner ein zweiter Amethyst untersucht, dessen Absorptionsmaximum bei 3,05 μ etwas schwächer war als das des ersten, nämlich 20 Proc. für den ordentlichen Strahl, obgleich die Platte dieselbe Dicke hat und ebenso intensiv gefärbt scheint.

Die Zahlen sollen, da sie wegen der Verwendung des Quarzes bei physikalischen Untersuchungen mit besonderer Sorgfalt bestimmt wurden, hier gegeben werden.

---

1) Julius, Verh. d. K. Akad. d. Wiss. Amsterdam. I. Sect. Teil I. 1892.

2) Ångström, Phys. Rev. 1892. Bd. 1.

3) Dove, Pogg. Ann. **110.** 284. 1860.

4) Cotton, Ann. de phys. et de chim. 1896. Juli.

Wellenlänge in μ	Durchlässigkeit in Procenten					
	Quarz für Schwingungen des		Rauchquarz für Schwingungen des		Amethyst für Schwingungen des	
	ao Str.	o Str.	ao Str.	o Str.	ao Str.	o Str.
0,8	91	90	50	64	89	89
0,9	92	91	61	75	89	89
1,0	93	90	75	83	88	89
1,1	93	90	88	88	89	89
1,2	94	89	91	90	90	90
1,5	92	88	92	90	90	90
1,7	94	89	92	90	90	90
1,9	93	89	90	90	90	90
2,1	92	89	90	90	89	90
2,3	92	89	90	90	89	90
2,5	91	88	91	90	88	88
2,6	91	88	90	90	87	85
2,7	92	87	90	90	75	75
2,8	91	86	90	90	64	66
2,9	90	85	91	90	45	44
3,0	90	81	90	85	26	21
3,1	89	83	86	86	21	13
3,2	89	84	86	90	25	17
3,3	89	84	87	86	36	31
3,4	87	83	85	84	42	40
3,5	80	80	80	79	45	44
3,6	73	75			45	45
3,7	68	69	68	68	43	43
3,8	63	62			40	40
3,9	55	54	53	50		
4,0	45	45				
4,1	48	40				

Es sei hinzugefügt, dass auch aus den vorliegenden Zahlen kein sicheres Urteil über die Absorption des reinen Bergkrystalls geschöpft werden kann; denn wie Hr. Warburg und Hr. Tegetmeier gezeigt haben[1]), enthält sowohl der Bergkrystall wie der Rauchquarz kieselsaures Natrium und Lithium und zwar in Mengen, die verglichen mit denen des färbenden Pigments im Rauchquarz und Amethyst recht gross sind[2]). Dies muss hervorgehoben werden, denn es ist für eine Theorie der Krystallabsorption und des Pleochroismus von Bedeutung, wie viele Absorptionsstellen eine chemisch wohldefinierte Verbindung von einer Molekülgattung in einem bestimmten Spektralbereiche hat.

§ 15.

Muscovitglimmer[3]).

K_2O, $2H_2O$, $3Al_2O_3$, $6SiO_2$, monoklin. Spaltstück. Dicke 0,344 mm, $\parallel$ b und c, Axenwinkel 62^0.

In der gewöhnlich für optische Zwecke gebrauchten Dicke farblos; die hier untersuchte 0,344 mm dicke Platte war schwach gelblich gefärbt; dies lässt auf einen geringen Gehalt an Eisen schliessen; darauf deutet auch der Verlauf der Durchlässigkeitskurve in der Nähe des sichtbaren Gebietes. Bei 1,2 μ kehrt sich die Richtung des Pleochroismus um; bei 2,2 μ ist für die eine Schwingungsrichtung ein Absorptionsstreifen zu bemerken, der für die andere Richtung nicht so scharf und etwas verschoben erscheint. Bei 2,9 μ liegt das Maximum einer ausgedehnten Absorptionsgegend, von da an steigt die Durchlässigkeit rasch. Hr. Aschkinass[4]) hat gefunden, dass das erste starke Absorptionsmaximum des Wassers bei einer Schichtdicke von 0,001 cm ungefähr bei 3 μ liegt.

Berechnet man den Gehalt an SiO_2, so findet man,

1) Warburg u. Tegetmeier, Wied. Ann. **35.** 455. 1888.
2) Tegetmeier, Wied. Ann. **41.** 18. 1890.
3) Vgl. Kurve VIII.
4) Aschkinass, Wied. Ann. **55.** Tafel IV. Fig. 4.

dass der vorliegenden Glimmerplatte eine Bergkrystallplatte von ungefähr 0,019 cm entsprechen würde; es könnte sich also dessen Einfluss auf die Absorption erst nach 4 μ geltend machen.

Biotitglimmer[1])
aus Sibirien.

Isomorphe Mischungen von Muscovit und $Fe_{12}Si_6O_{24}$. Braunrot, in der angewandten Schichtdicke von 0,21 mm nur noch einen geringen Teil des Lichtes durchlassend, klar. Spaltstück || b und c. Axenwinkel = 17°; dies giebt ein ungefähres Mass für den Eisenoxydulgehalt[2]).

Die Durchlässigkeit wächst gegen grössere Wellenlängen zu. Der Pleochroismus ist an einzelnen Stellen recht stark, bei 1,6 μ beträgt der Unterschied in der Durchlässigkeit 18 Proc.; er beruht aber hauptsächlich auf einer Verschiebung der Absorptionsmaxima. Die beiden Stellen geringerer Absorption bei 2,4 und 2,9 μ entsprechen zwei stärkeren Absorptionsmaxima des Muscovits; auch hier könnte die Absorption bei 2,9 μ durch den sehr geringen Wassergehalt verursacht sein.

Bei vielen Experimenten im Ultrarot ist es wichtig, um den Einfluss diffuser Strahlung in den Gebieten kleiner Energie zu verringern, den stärksten Teil der Strahlung des Zirkonbrenners zu entfernen; wie man aus der Durchlässigkeitskurve sieht, eignet sich der Biotitglimmer für diesen Zweck.

Beryll[3]).

$Be_3Al_2Si_6O_{18}$, eisenhaltig, hexagonal, schwach grün gefärbt, nicht sichtbar dichroitisch.

Platte 1: 6,07 mm dick, || der Axe.

Platte 2: 2,67 mm dick, $\perp$ zur Axe.

Die Kurve ist für Platte 1 gezeichnet. Es wurde zuerst

1) Vgl. Kurve IX.
2) Naumann-Zirkel, Lehrbuch der Mineralogie. 1885. 617.
3) Vgl. Kurve X.

die Durchlässigkeit für Schwingungen $\perp$ zur Axe in beiden Platten untersucht; die Lage der Maxima und Minima war genau dieselbe. Über die Vergleichung der Grösse derselben nach dem Absorptionsgesetz s. § 11.

Der Verlauf der Kurven für den ordentlichen und ausserordentlichen Strahl weist bis 2,8 μ grosse Verschiedenheit auf. Immerhin entspricht dem Minimum der Durchlässigkeit für den ordentlichen Strahl bei 0,8 μ ein an derselben Stelle liegendes, jedoch viel schwächeres Minimum des ausserordentlichen Strahles. Von 1,8 μ an werden beide Kurven ähnlich. Von 4,5 μ an wird der Beryll in beiden Plattendicken undurchlässig; dies Verhalten ändert sich jedenfalls bis 7,5 μ nicht. Das hier gefundene Absorptionsspektrum entspricht aber wahrscheinlich nicht ganz dem der oben angegebenen chemischen Verbindung, da der Beryll auch farblos vorkommt, also seine grüne Farbe einer Beimengung oder isomorphen Mischung verdankt.

§ 16.

Eine Änderung der Absorption mit der Temperatur ist nach der Ketteler-Helmholtzschen Theorie wahrscheinlich, da die Dispersion, wie u. a. auch für den Beryll nachgewiesen[1]), von der Temperatur abhängig ist. Da sich nun die Platte, auf die das Licht konzentriert wird, bei längeren Beobachtungen oft um 50^0 erwärmt, so musste der Einfluss der Temperatur auf die Absorption untersucht werden. Es wurde die Berylplatte 2 ($\perp$ zur Axe) angewandt. Dieselbe konnte in einem gut verschlossenen Metallkasten vor die Glimmerfenster desselben gebracht und von denselben entfernt werden. Der Kasten wurde erhitzt, und die Temperatur der darin befindlichen Luft an einem Thermometer abgelesen.

Da die Strahlung des Zirkonbrenners stets durch die Glimmerfenster des Kastens ging und nur die Krystallplatte in demselben entfernt oder vorgeschoben wurde, so fiel der Einfluss der Emission des Kastens bei Berechnung der Durch-

1) Offret, Bull. soc. franç. min. **10.** 405. 1890.

lässigkeit ganz weg. Die Emission der Platte selbst war bei 230° noch zu gering, als dass sie gemessen werden konnte. Es wurde zuerst für eine bestimmte Wellenlänge die Durchlässigkeit bei 15° ermittelt; dann ½ Stunde lang auf 230° erhitzt und Messungen bei dieser Temperatur vorgenommen. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt; jede der folgenden Zahlen ist ein Mittel aus 30 — 50 Beobachtungen. Es ergab sich:

Wellenlänge in μ	Durchlässigkeit bei 15°	bei 230°
1,96	64,0	61,5
2,02	67,5	65,5
1,75	82,0	81,7

Man sieht, dass die Absorptionsstreifen des Beryll mit steigender Temperatur etwas schärfer werden.

Für die gewöhnlichen Messungen liegen jedoch diese Differenzen innert der Fehlergrenzen.

§ 17.

Die in den vorigen Paragraphen besprochenen Beobachtungen lassen ohne Ausnahme folgende Eigenschaft der Absorptionsmaxima erkennen: Alle Maxima sind von solcher Grössenordnung, dass sie nach der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionstheorie keinen Einfluss auf die Dispersion haben können; dies kann man leicht aus der Formel berechnen, die den Zusammenhang zwischen Absorptionskoefficienten und Brechungsindex giebt.

In der That zeigt der Beryll trotz der ziemlich starken Absorptionsbande im Ultrarot bei 0,9 μ keine anormale Dispersion im sichtbaren Gebiete, auch der Turmalin mit viel stärkerer Absorption weist nichts davon auf. Wie aber eben diese schwachen und zahlreichen Absorptionsbanden in Substanzen einer Molekülgattung, z. B. beim Kalkspath, erklärt werden können, darüber giebt keine der vorhandenen Absorptionstheorien Aufschluss.

§ 18.

Wir wollen jetzt zur Vergleichung des Verlaufs der Absorptionskurven einzelner Krystalle miteinander übergehen; hierbei zeigen sich manche Übereinstimmungen. So erweisen sich die Absorptionskurven für Baryt und Coelestin als recht ähnlich; bei genauer Betrachtung sieht man allerdings, dass die Absorptionsmaxima in beiden Krystallen an etwas verschiedenen Stellen des Spektrums liegen.

Auch Aragonit und Cerussit zeigen grosse Ähnlichkeit in der Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge; die Minima für die || a und c polarisierten Strahlen des Aragonits liegen an denselben Stellen des Spektrums, wie die Absorptionsminima des Cerussit. Es sei hinzugefügt, dass die Ähnlichkeit der Kurven nicht die Absorption der gemeinsamen Gruppe CO_2 zur Ursache haben kann; denn Ångström[1]) und Paschen[2]) haben ein Absorptionsspektrum der Kohlensäure (CO_2) beschrieben, das mit dem des vorliegenden Carbonates wenig Ähnlichkeit hat.

Baryt und Coelestin, Aragonit und Cerussit haben, wie man aus der Thatsache der Isomorphie folgert, ähnlich konstituierte Moleküle. Es hat sich also ergeben, dass Substanzen mit ähnlich konstituierten Molekülen ein ähnliches Absorptionsspektrum besitzen. Deshalb soll hier anschliessend eine kurze Übersicht der Untersuchungen anderer Beobachter über Durchlässigkeit von Verbindungen, die ebenfalls, nach den Anschauungen der modernen Chemie, ähnlich konstituierte Moleküle besitzen, gegeben werden.

Eine eingehende Kenntnis über das Durchlässigkeitsverhalten von vielen derartigen Verbindungen verdanken wir der Arbeit von Julius[3]); der Verfasser untersuchte Kohlenwasserstoffderivate, darunter Alkohole, und andere organische Flüssigkeiten, und zog aus den dabei gefundenen Thatsachen den Schluss, dass die Absorptionskurve eines Moleküls keinen additiven, sondern einen konstitutiven Charakter trägt, dass

1) Ångström, loc. cit.
2) Paschen, Wied. Ann. **53.** 335. 1895.
3) Julius, loc. cit.

also aus der Absorption der Elemente die Absorptionskurve der Verbindung nicht bestimmt werden kann, sondern vielmehr nur die Gruppierung der Atome im chemischen Molekül den Charakter der Absorption bestimmt. Ebenso hat Hr. Ransohoff[1]) bei der eingehenderen Untersuchung von Alkoholen und Glycolen Übereinstimmung in deren Verhalten gefunden.

Dasselbe hat auch Zsigmondy[2]) aus seinen Beobachtungen an Silicium- und Titanchlorid und aus den Untersuchungen von Friedel[3]) über die Wärmedurchlässigkeit organischer Flüssigkeiten gefolgert, ebenso Étard[4]) aus Beobachtungen an Chrom- und Kobaltsalzen und W. T. Russel[5]) und W. Ortmann aus den Absorptionsspektren des Eisen- und Kobaltchlorid.

Dass aber trotzdem die Ersetzung eines Atomes in der Molekülgruppierung durch ein anderes oder durch eine Gruppe gleicher Valenz eine geringe Verschiebung und auch eine Intensitätsänderung der Absorptionsmaxima bewirken kann, folgt aus den eben erwähnten Arbeiten von Friedel, Julius u. a. und aus den ausgedehnten Untersuchungen von Krüss[6]) für das sichtbare Spektrum.

§ 19.

Auch für andere in den §§ 12 und 13 mitgeteilten Resultate lassen sich allgemeinere Beziehungen auffinden.

Die Beobachtungen an Calcit und Aragonit, wo dieselbe chemische Verbindung sich in verschiedenem Krystallisationszustande befindet und eine sehr ähnliche Absorption aufweist, sind in Übereinstimmung mit folgenden Thatsachen:

1) Die Beobachtungen von Ångström[7]) zeigen, dass

1) Ransohoff, Inauguraldissertation, Berlin 1897.
2) Zsigmondy, Wied. Ann. **57.** 639. 1896.
3) Friedel, Wied. Ann. **55.** 453. 1895.
4) Étard, C. R. **120.** 1057. 1895.
5) Russel und Ortmann [Ref. Beibl. **6.** 535. 1896].
6) Krüss, Zt. f phys. Chem. **2.** 312 und **7.** 52.
7) Ångström, loc. cit.

der Aggregatzustand die Absorption nicht stark beeinflusst, und dass der Charakter der Absorptionskurven mehrerer Substanzen im flüssigen und gasförmigen Zustand derselbe ist.

2) Bunsen[1]) fand, dass die sehr scharfen Absorptionsstreifen des krystallisierten Didymsulfates in Lösungen dieses Salzes Lage und Intensität bis auf sehr geringe Differenzen beibehalten. Hier ist noch hinzuzufügen, dass in den Fällen, wo die Lösungen einer Substanz andere Farben haben als die Substanz in festem Zustand, man annehmen kann, dass die kleinsten Teile der gelösten Substanz andere sind als die Moleküle des festen Körpers; dieselbe Ursache bedingt auch, dass manche Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Farben haben, wie E. Wiedemann[2]) gezeigt hat.

3) Es hat sich in der vorliegenden Untersuchung bei der Beobachtung der Durchlässigkeitskurven des krystallisierten Gyps gezeigt, dass die Bindung von Wasser als Krystallwasser keine wesentliche Änderung der Absorption des Wassers bedingt.

Hält man den Satz von Julius (vgl. den vorigen § 18) und die eben erwähnten Thatsachen zusammen, so würde, wenn man die Richtigkeit dieses Satzes zugiebt, folgen, dass die Absorption im wesentlichen durch das chemische Molekül bedingt ist.

§ 20.

Zu den Beobachtungen an Krystallen, die eine fremde Substanz enthalten, lässt sich nur wenig bemerken. Man sieht, dass die Beimengungen im Amethyst, Rauchquarz und Baryt die Absorptionskurve des Krystalles an einzelnen Stellen verändern können.

Da im sichtbaren Gebiet Lösungen, die zwei chemisch nicht aufeinander wirkende Farbstoffe enthalten, eine Mischfarbe zeigen, so ist es wahrscheinlich, dass auch bei den Beimengungen in Krystallen eine gegenseitige Störung und

1) Bunsen, Pogg. Ann. **128**, 100.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **41**, 299, 1890.

Veränderung des Absorptionsspektrums nicht stattfindet, sondern dass sich beide Absorptionen nur superponieren. Die Verschiedenheit der Absorption der Beimengung für verschiedene Richtungen lässt sich aus einer krystallinischen Struktur der kleinsten Teile derselben und einer Orientierung dieser durch die Kräfte, die bei der Bildung des Quarz- und Barytkrystalles wirkten, erklären.

In den hier untersuchten Fällen ist die von der Beimengung verursachte Absorption nach verschiedenen Richtungen quantitativ verschieden, aber die Absorptionsmaxima liegen anscheinend an derselben Stelle des Spektrums.

§ 21.

Vergleicht man die Absorptionskurven für verschiedene Richtungen eines Krystalles miteinander, so erhält man einen Aufschluss über dessen pleochroitisches Verhalten. Eine Beziehung zwischen diesem und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit liess sich nicht auffinden.

Es scheint aber aus der vorliegenden Untersuchung hervorzugehen, dass der Pleochroismus an einer bestimmten Stelle des Spektrums meist durch eine geringe Verschiebung der Durchlässigkeitskurven bewirkt ist.

In einzelnen Fällen von starkem Pleochroismus ist das Absorptionsmaximum für verschiedene Richtungen etwas weiter verschoben und von verschiedener Grösse. In den von Hrn. Merritt und dem Verfasser untersuchten Fällen findet dies nur für Kalkspath und Aragonit statt.

§ 22.

Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlung.

Die Untersuchungsmethode war folgende: Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe. Die Zerlegung erfolgte durch ein Gitter von Rutherford; die Strahlung wurde durch Spiegelung für den sichtbaren Teil vollständig polarisiert, dadurch ging $^4/_5$ der Energie verloren. Die Krystallplatten

verdeckten die eine Hälfte des Spaltes, so dass das natürliche und das Absorptionsspektrum nebeneinander lagen. An Stelle des Okulars wurde eine photographische Camera eingesetzt und das Spektrum photographiert. Die Expositionsdauer betrug etwa 15 Minuten. Die Ermittelung der Wellenlängen auf den Photographien geschah durch Interpolation, da bekannte Emissionsspektra mit photographiert wurden. Die Photographien reichen bis 0,260 μ.

§ 23.

Es sei vorausgeschickt, dass sich Schlüsse allgemeinerer Art aus den folgenden mittelst der angegebenen Methode erhaltenen Thatsachen nicht ziehen lassen. Aber ebenso wie im ultraroten ist es im ultravioletten Gebiete von Interesse, die Absorptionsvorgänge in Krystallen zu kennen. Dazu kommt, dass das Bolometer für grosse Spektralbereiche zwar bei quantitativen Messungen der Photographie überlegen ist, aber bei scharfen Absorptionsstreifen die Lage nicht genau anzugeben vermag. Deshalb konnte man erwarten, hierbei über den Charakter der Absorptionsminima der untersuchten Mineralien besseren Aufschluss zu erlangen. In der That weisen ja auch die Krystalle der Verbindungen seltener Erden und einige andere wie Granat, Pennin, Scheelit ziemlich scharfe Absorptionsstreifen im sichtbaren Gebiete auf.

Bei den untersuchten Mineralien waren jedoch im sichtbaren wie im ultravioletten Spektralbereiche nur kontinuierliche Absorptionswirkungen wahrzunehmen.

§ 24.

Turmalin, grün. || Axe,

Die von Hrn. Merritt untersuchte Platte.

Für den ausserordentlichen Strahl wurde Absorption bis 0,264 μ festgestellt, der ordentliche Strahl wird ebenfalls vollständig absorbiert.

Aganoff[1]) hat den Turmalin im Ultraviolett dichroitisch gefunden. Hier war die Plattendicke, also auch die Absorption zu gross, um dies zu erkennen.

Beryll.

Platte || Axe, vgl. § 25.

Im sichtbaren Gebiete ist von Gelb an Absorption nicht wahrzunehmen. Bis 0,340 μ ist ebenfalls kein Unterschied zwischen der durch die Krystallplatte und der direkt hindurchgehenden Strahlung zu bemerken.

Von da an nimmt die Durchlässigkeit für beide Schwingungsrichtungen in der Krystallplatte ab. Bei 0,324 μ ist für den ordentlichen Strahl eine photographische Wirkung nicht mehr zu erkennen; der ausserordentliche Strahl wird bereits bei 0,327 μ vollkommen absorbiert.

Quarz,

zur Kontrolle untersucht, erwies sich als vollkommen durchlässig.

Rauchquarz.

1. Platte: die bolometrisch untersuchte[2]),
2. Platte: schwach braun gefärbt, 3 mm dick.

Nur die erstere stärker gefärbte liess Pleochroismus erkennen.

Auf der photographischen Platte ist im Violett noch kein Unterschied zwischen beiden nebeneinanderliegenden Spektren, also überhaupt noch keine Absorption wahrzunehmen. Erst bei 0,389 μ wird ein Intensitätsunterschied wahrnehmbar, jedoch ist die Absorption bis 0,322 μ für den ausserordentlichen Strahl nur gering, während die Absorption des ordentlichen Strahles viel stärker ist, so dass die Platte für diese Schwingungen von 0,333 μ an undurchlässig wird.

1) Aganoff, C. R. T. **123.** 490. 1896.
2) Vgl. § 14.

Baryt,

Platte 1 und 2, vgl. § 12,

ist nach allen Richtungen durchlässig, die Photographien reichten bis 0,275 μ.

Muscovitglimmer [1])

ist nicht merklich dichroitisch, absorbirt aber von 0,339 μ die gesamte Strahlung.

Biotitglimmer [2])

absorbiert nach der photographischen Platte zu urteilen vollständig im ganzen ultravioletten Gebiet.

Flussspath

aus Cornwall, grün, stark blau fluorescierend, ist nicht vollkommen durchlässig, jedoch ist die Absorption nur gering.

Gyps [3]).

Die Durchlässigkeit nimmt von 0,35 μ ab und sinkt allmählich.

Die Anregung zu dieser Arbeit ist mir von Hrn. Prof. Rubens gegeben worden, dem ich mich auch für die vielfache gütige Unterstützung während ihres Verlaufes zu dem aufrichtigsten Danke verpflichtet fühle. Ebenso sei es mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer, dem Leiter des physikalischen Institutes, Herrn Professor Warburg, der mir die Hülfsmittel zu dieser Untersuchung gewährte, für die Ratschläge, mit denen er stets in liebenswürdigster Weise den Fortgang meiner Studien gefördert hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

1) S. § 15.
2) S. § 15.
3) S. § 12.

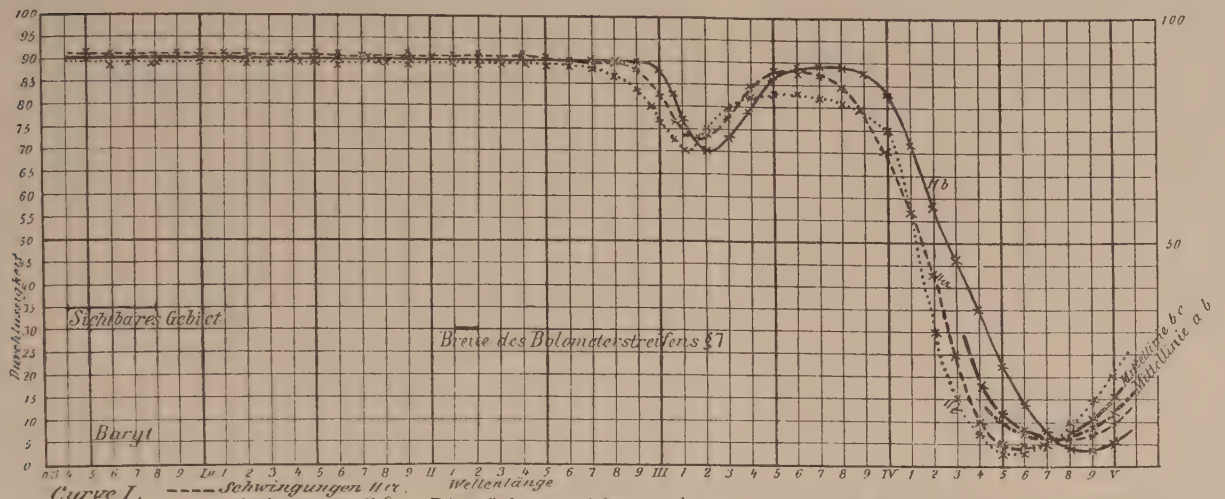
Vita.

Natus sum, Johannes Koenigsberger, anno 1874, mense Maio, patre Leone Koenigsberger, professore universitatis Heidelbergensis, et matre Sophia, nata Kappel, Heidelbergae.

Confessione evangelica educatus et eruditus gymnasio Heidelbergensi, anno 1892 Augusto mense ad universitatem Heidelbergensem dimissus sum, ubi per duos annos studiis scientiarum naturalium et matheseos me dedi. Tunc studia mea in universitate Friburgensi (in Brisgovia) et Berolinensi continuavi; ibi maxime profeci in studiis scientiae physicalis scholis viri illustrissimi Warburg. Omnibus autem professoribus, qui me in scientias naturales et mathesin introduxerunt, viris celeberrimis Auwers, Bütschli, Kuno Fischer, Gattermann, Jannasch, Lüroth, Victor Meyer, Planck, Quincke, Rosenbusch, Rubens, Stumpf, Weismann, Wolf, denique patri meo dilectissimo summam gratiam debeo.

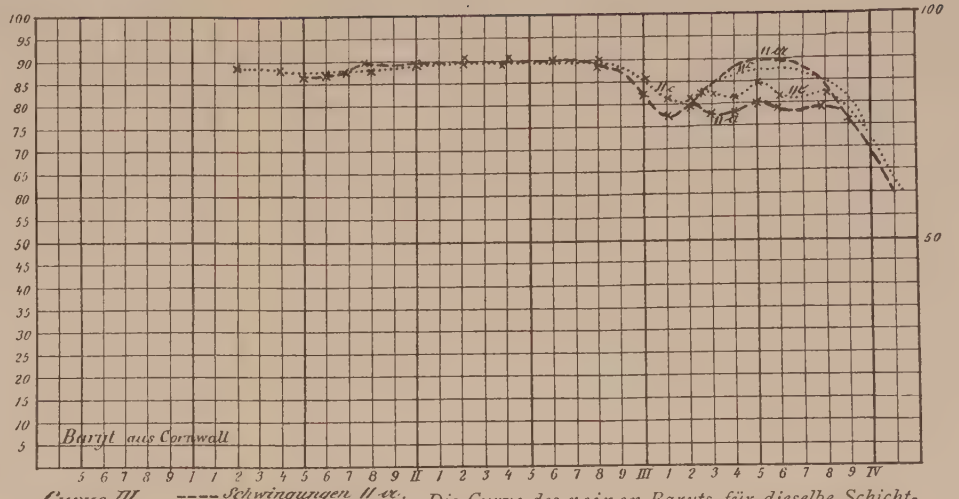
Thesen.

1. Die bisher aufgestellten Absorptionstheorien bieten bei der Erklärung der Absorption von ultraroten Strahlen in festen Körpern Schwierigkeiten.
2. Die für cyklische Systeme gefundenen Sätze lassen sich in der Theorie der Wärme und des Elektromagnetismus verwerten.
3. Die Gesetze des osmotischen Druckes sind übereinstimmend mit den Gesetzen des Druckes in Gasen.



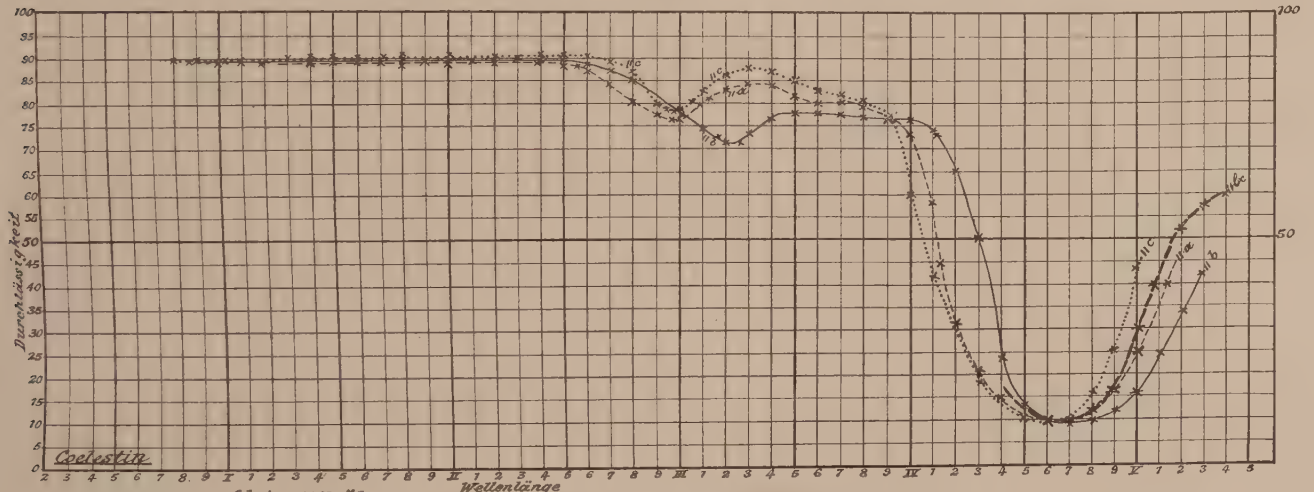
Curve I. ---- Schwingungen II a. —— Schwingungen II b. ..... Schwingungen II c.

Die stärker gezeichneten Curventeile sind aus Beobachtungen in natürlichem Licht erhalten, geben also das Mittel von je 2 andern Curven.



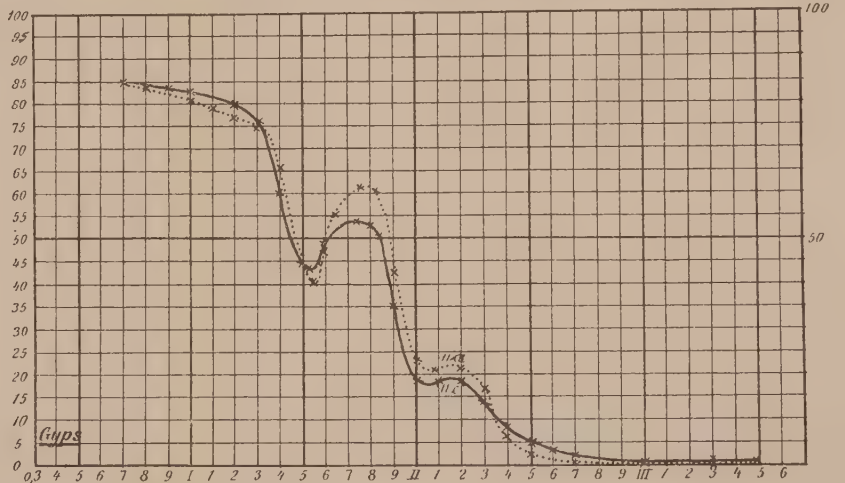
Curve III. ---- Schwingungen II a. ..... Schwingungen II c.

Die Curve des reinen Baryts für dieselbe Schichtdicke ist ohne die beobachteten Punkte gezeichnet.

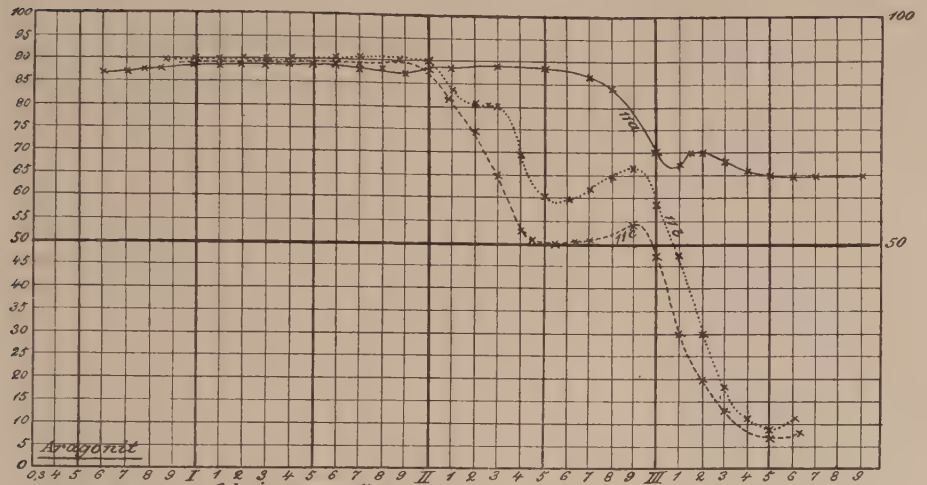


Curve II ..... Schwingungen II c —— " " II b ---- " " II a

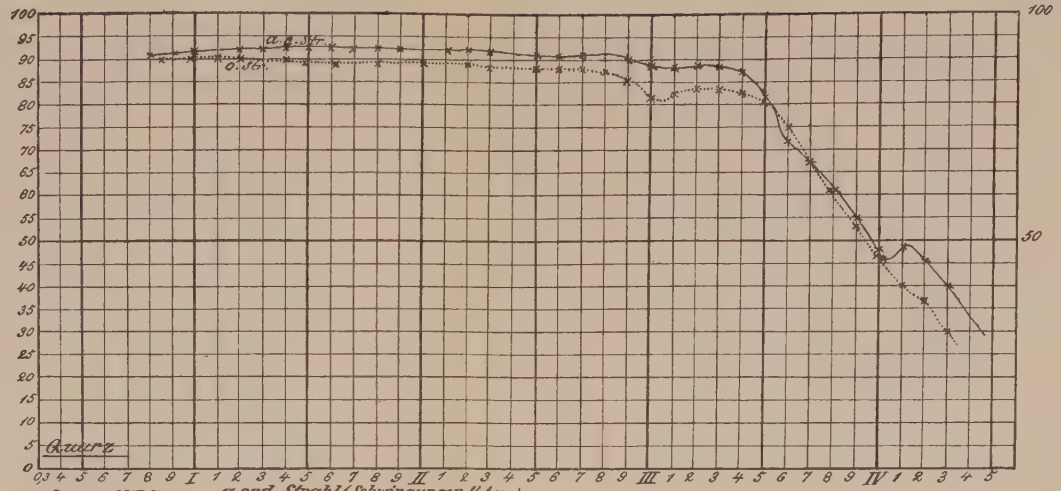
Die stärker gezeichneten Curventeile sind in natürlichem Licht beobachtet, geben also das Mittel von je 2 andern Curven.



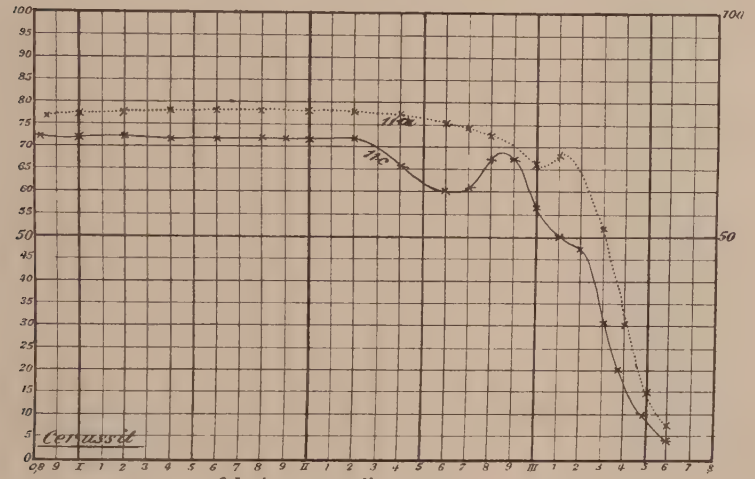
Curve IV. —— Schwingungen II c. ..... Schwingungen II a.



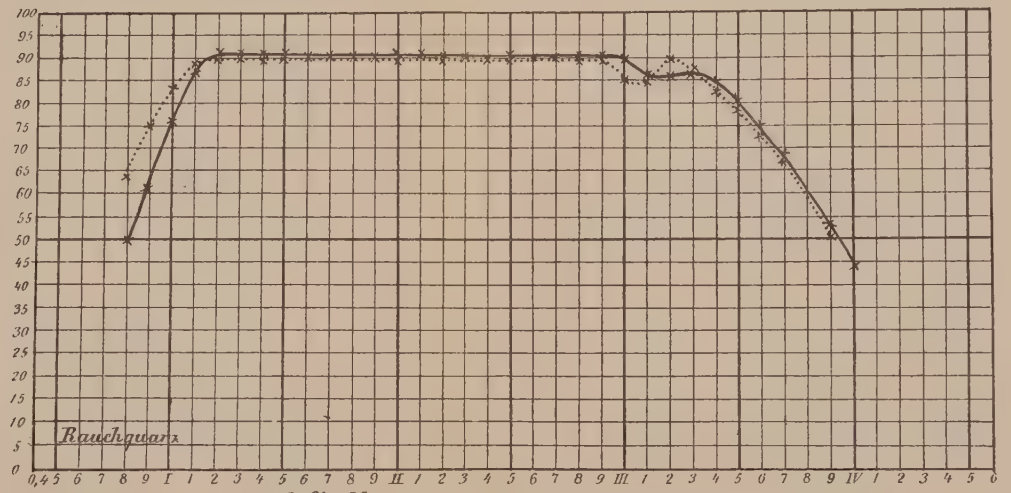
Curve V. —— Schwingungen // a.
..... Schwingungen // b.
– – – Schwingungen // c.



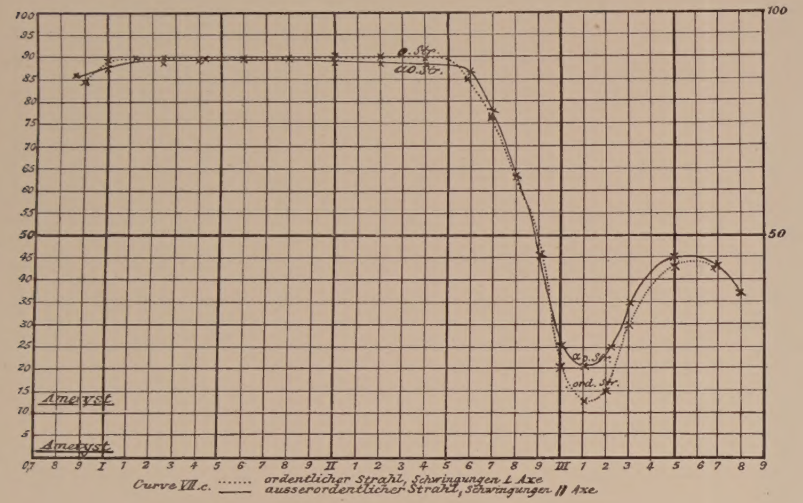
Curve VII a —— a. ord. Strahl (Schwingungen // Axe)
..... ord. Strahl (Schwingungen ⊥ Axe).



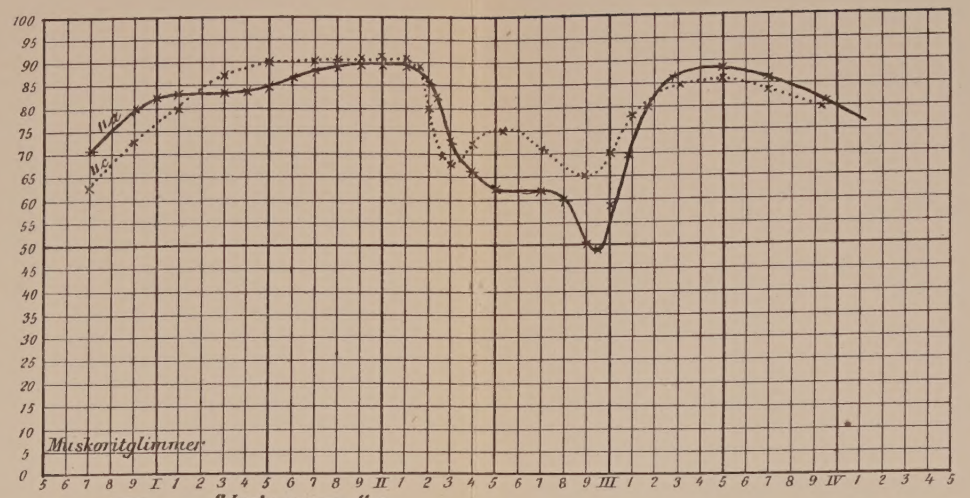
Curve VI. ..... Schwingungen // a.
—— Schwingungen // c.



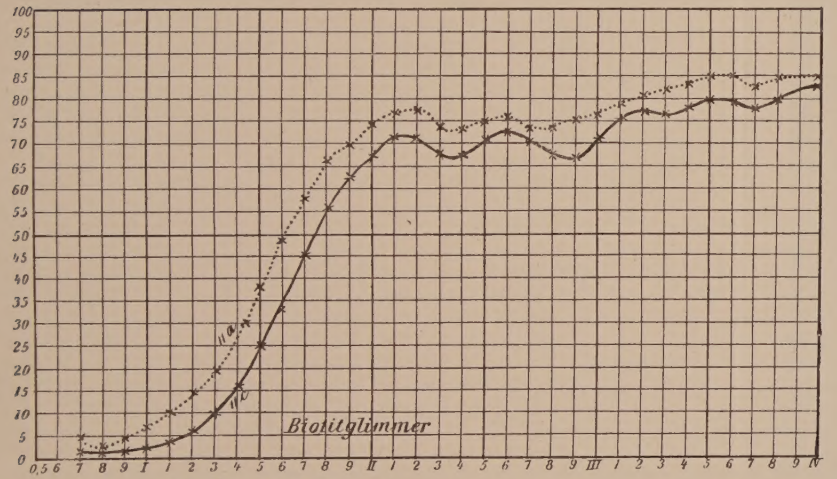
Curve VII b —— a. ord. Strahl.
..... ord. Strahl.



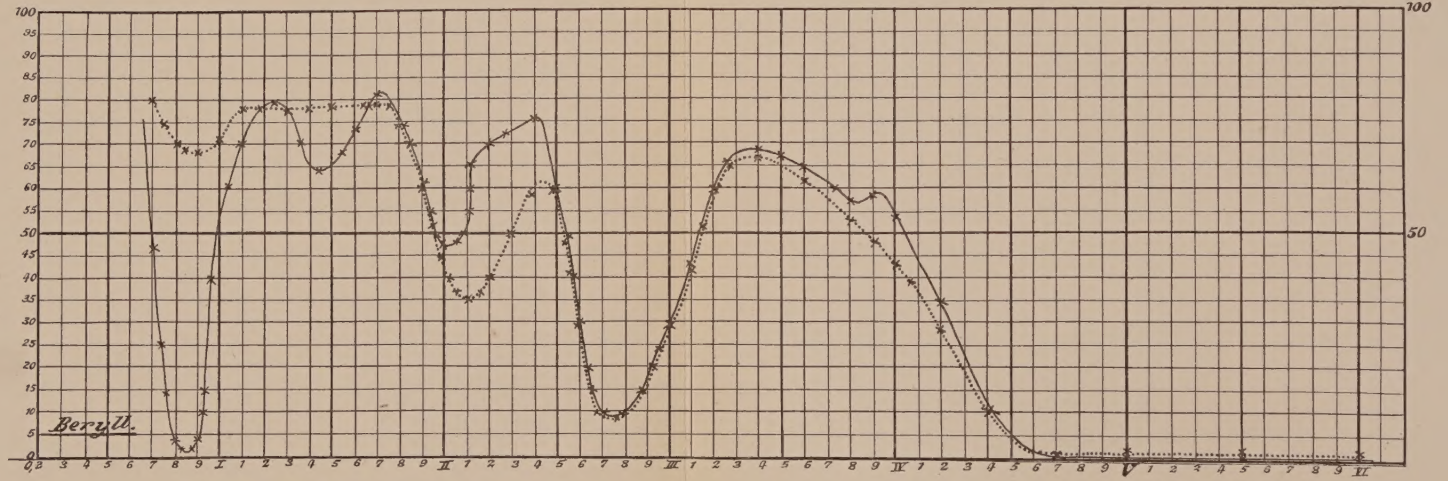
Curve VII.c. ..... ordentlicher Strahl, Schwingungen ⊥ Axe
—— ausserordentlicher Strahl, Schwingungen ∥ Axe



Curve VIII. —— Schwingungen ∥ c.
— Schwingungen ⊥ c.



Curve IX. ..... Schwingungen ∥ a.
— Schwingungen ∥ c.



Curve X. ..... Schwingungen ∥ Axe (a. o Str.)
—— „ „ „ (o Str.)